

CS510945

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2003年 5月 7日

出願番号

Application Number:

特願2003-129349

[ST.10/C]:

[JP2003-129349]

出願人

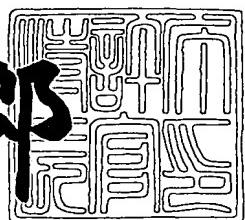
Applicant(s):

チッソ株式会社

2003年 6月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3042929

【書類名】 特許願
 【整理番号】 780046
 【提出日】 平成15年 5月 7日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C08G 77/06
 C08G 77/38
 C08G 77/42

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 森本 芳孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 伊藤 賢哉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 及川 尚夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 山廣 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 渡辺 健一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横

浜研究所内

【氏名】 大竹 伸昌

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-228914

【出願日】 平成14年 8月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

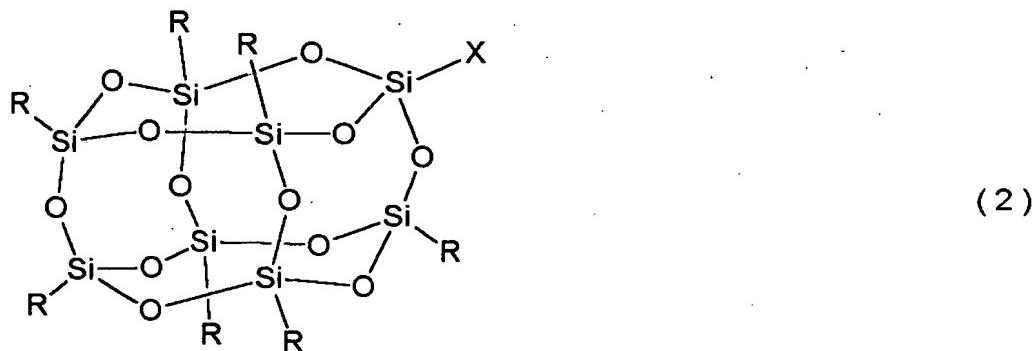
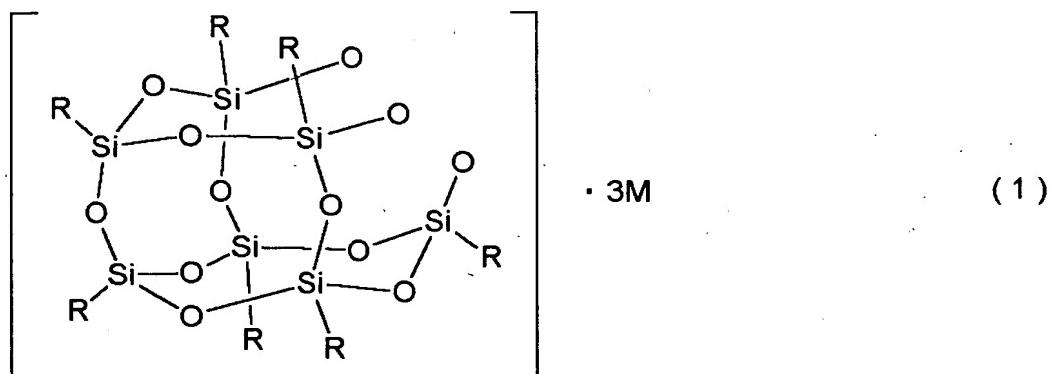
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シルセスキオキサン誘導体の製造方法およびシルセスキオキサン誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式(1)で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体の製造方法。



式(1)において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、Mはアルカリ金属原子である；この炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-C_H₂-は-O-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；そして、このアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-C_H₂-は-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；式(2)

において、Rは式(1)におけるRと同一の意味を有し、Xは水素、塩素、官能基または官能基を有する基である。但し、Xの選択範囲にはS iに直接結合しない水酸基を有する基、アルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルフォニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【請求項2】式(1)におけるRのそれぞれが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1~30のアルキルの群および水素からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】式(1)におけるRのそれぞれが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数2~20のアルケニルの群および少なくとも1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数1~20のアルキルの群から独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項4】式(1)におけるRのそれぞれが、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

ここに、フェニルの置換基である炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項5】式(1)におけるRのそれぞれが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

ここに、フェニルの置換基である炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1~12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項6】式(1)におけるRのそれぞれが、炭素数1~10のアルキル

の群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【請求項7】式(1)におけるRのすべてが、炭素数1～10のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、請求項1に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【請求項8】請求項1に記載の式(1)におけるMがNaである、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】請求項1に記載の式(1)におけるMがNaであり、式(1)で示されるケイ素化合物と式(3)で示されるケイ素化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。



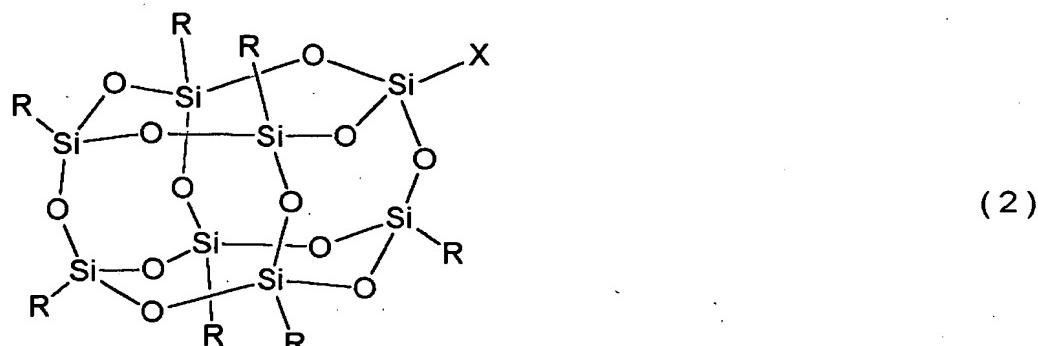
式(3)におけるXは、水素、塩素、官能基または官能基を有する基である；但

し、Xの選択範囲にはSiに直接結合しない水酸基を有する基、アルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルフォニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【請求項10】式(3)におけるXが水素、塩素、アルケニル、またはハロゲン、アルケニル、シクロアルケニル、シアノ、アルコキシ、フェノキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシおよびグリシジルオキシのいずれかを有する基である、請求項9に記載の製造方法。

但し、ハロゲンを有する基にはハロゲン化スルフォニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【請求項11】式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式(2)において、Rのそれぞれは水素、炭素数1~45のアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である；この炭素数1~45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；そして、このアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；そして、Xは水素、塩素、官能基または官能基を有する基である；但し、Xの選択範囲にはSiに直接結合しない水酸基を有する基、アルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルフォニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【請求項12】式(2)におけるRのそれぞれが、任意の水素がフッ素で置

き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1~30のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、請求項11に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項13】式(2)におけるRのそれぞれが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数2~20のアルケニルの群、および少なくとも1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数1~20のアルキルの群から独立して選択される基である、請求項11に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項14】式(2)におけるRのそれぞれが、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、請求項11に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルの置換基である炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項15】式(2)におけるRのそれぞれが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、請求項11に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルの置換基である炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1~12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項16】式(2)におけるRのそれぞれが、炭素数1~10のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1~4のアルキル、エ

テニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基である、請求項11に記載のシリセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【請求項17】式(2)におけるRのすべてが、炭素数1～10のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、請求項11に記載のシリセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【請求項18】式(2)におけるRのすべてが少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた炭素数2～10のアルキルである、請求項11に記載のシリセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数2～10のアルキルにおける1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。

【請求項19】式(2)におけるRがフェニルである、請求項11に記載のシリセスキオキサン誘導体。

【請求項20】式(2)におけるRのすべてがトリフルオロプロピルである、請求項11に記載のシリセスキオキサン誘導体。

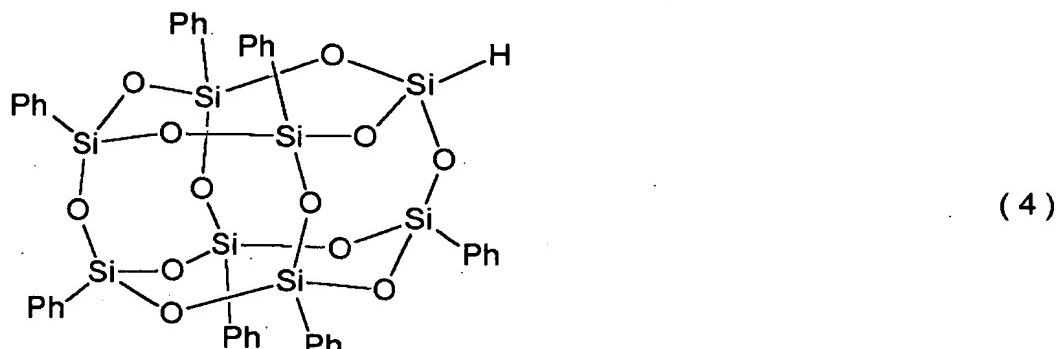
【請求項21】式(2)におけるRのすべてがトリデカフルオロー-1, 1,

2, 2-テトラヒドロオクチルである、請求項11に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項22】請求項11に記載の式(2)におけるXが水素、塩素、水酸基、アルケニル、またはハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、ポリアルキレンオキシ、 $-COOH$ 、2-オキサプロパン-1, 3-ジオイル、アルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、オキシラニル、3、4-エポキシシクロヘキシル、オキセタニル、オキセタニレン、 $-NH-$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、アルケニル、アルキニル、シクロアルケニル、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、 $-SH$ および $-PH_2$ のいずれかを有する基である、請求項11~21のいずれか1項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

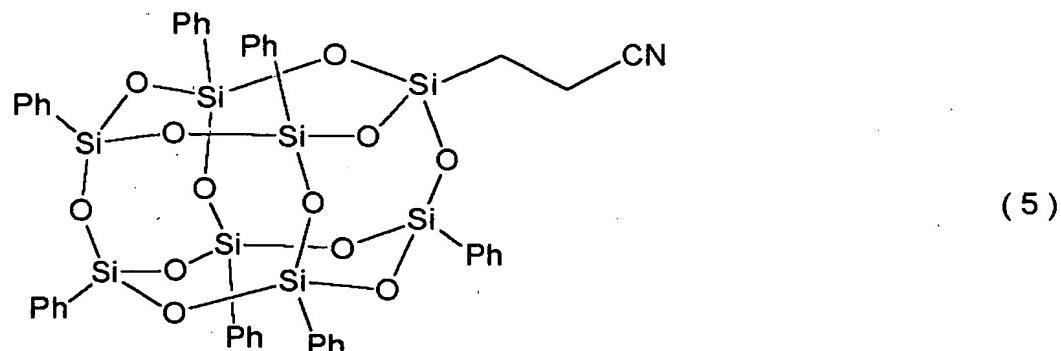
但し、Xの選択範囲にはSiに直接結合しない水酸基を有する基、アルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルフォニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【請求項23】式(4)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



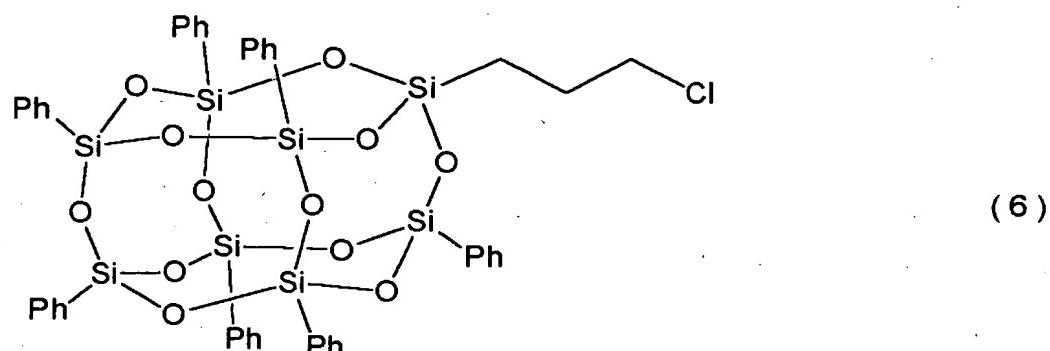
式(4)におけるPhはフェニルである。

【請求項24】式(5)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



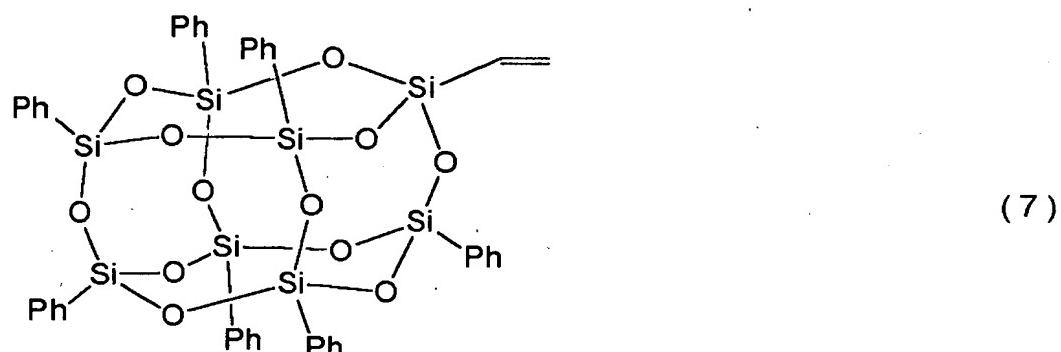
式(5)におけるPhはフェニルである。

【請求項25】式(6)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



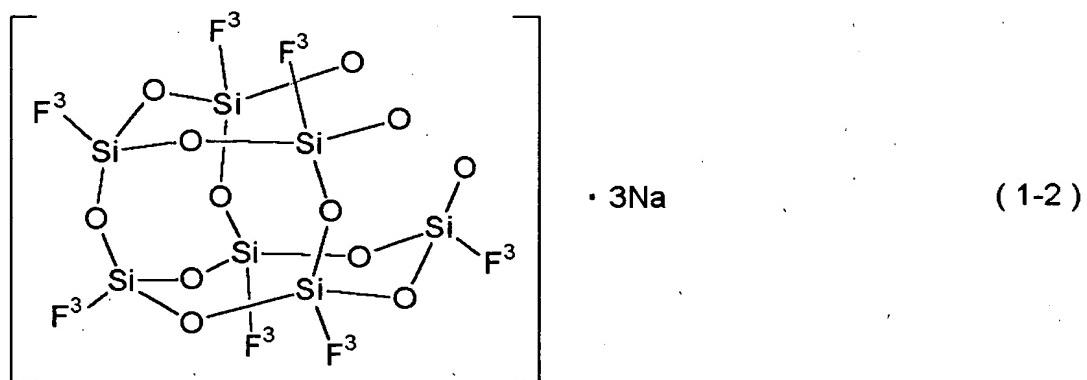
式(6)におけるPhはフェニルである。

【請求項26】式(7)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



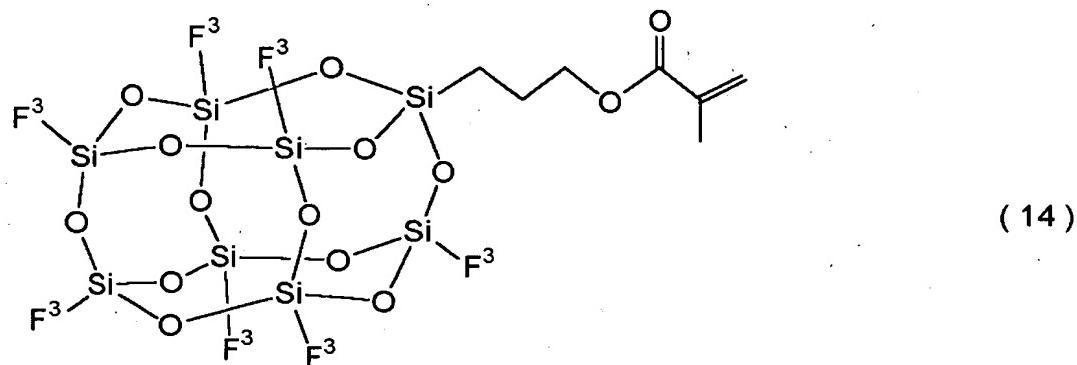
式(7)におけるPhはフェニルである。

【請求項27】式(1-2)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



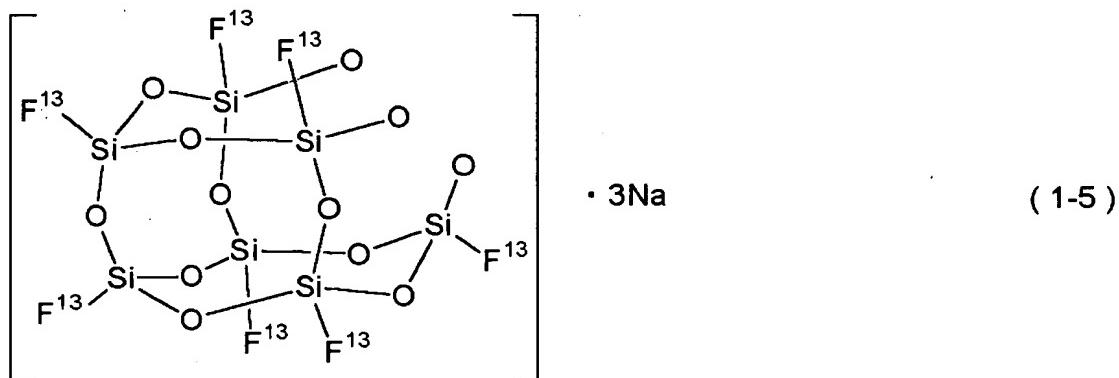
式(1-2)における F^3 は、 $-CH_2CH_2CF_3$ である。

【請求項28】式(14)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式(14)における F^3 は、 $-CH_2CH_2CF_3$ である。

【請求項29】式(1-5)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式(1-5)における F^{13} は、 $-CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3$ である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

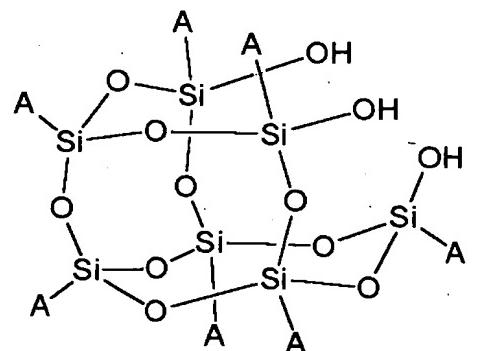
【発明の属する技術分野】

本発明は官能基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法、およびこの製造方法によって得られるシルセスキオキサン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】

シルセスキオキサン誘導体は、その優れた耐熱性や耐候性を利用して、熱可塑性樹脂用の改質剤、層間絶縁膜、封止材料、難燃剤、塗料添加剤などとしての利用が期待されている。シルセスキオキサンに種々の官能基を導入する試みは、以前から行われている。例えば、特許文献1には、下記のようなSi-OHを有する化合物を合成したのち、これとクロロシラン類との反応により種々の官能基を導入する方法が開示されている。



(a)

式(a)における7個のAは、水素、メチル、エチル、2-メチルプロピル、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ビニルヘキシル等から選択される同一の基である。

【0003】

式(a)で示される化合物は、クロロシランを加水分解し、さらに熟成させることにより合成できる。例えば、カリフォルニア大学のFrank J. Feherらにより、シクロペンチルトリクロロシランを水-アセトン混合溶剤中で、室温下または還流温度下で反応させ、さらに2週間熟成させる方法が開示されている（非特許

文献1、非特許文献2)。

【特許文献1】米国特許第5484867号公報

【非特許文献1】Organometallics, 10, 2526-2528(1991)

【非特許文献2】Chem. Eur. J., 3, No.6, 900-903(1997)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし工業的に利用するためには、このような公知の技術よりも、より短時間に、より副生成物が少なく、そしてより高い収率で式(a)で示される化合物を製造できることが好ましい。また、式(a)で示される化合物とクロロシランとの反応により官能基を導入する方法には、副成する塩化水素を処理しなければならないという、工業上の難点がある。本発明の目的は、上記の問題点を解決するために、官能基含有シリセスキオキサン誘導体の新規な合成方法を提供することであり、この方法によって得られる新規な化合物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

まず、本発明における用語について説明する。「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、個数が複数であるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて2個の $-CH_2-$ が $-O-$ と $-CH=CH-$ で置き換えられる場合には、アルコキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルを示すことになる。アルキルおよびアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレンなどで置き換えられた場合も同様である。このような場合における、アルコキシ、アルケニレン、アルケニルおよびアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。なお、本発明において、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられると記述するときには、連続する複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることも、ケイ素原子に結合する $-CH_2-$ が $O-$ で置き換えられることも好ましくない。

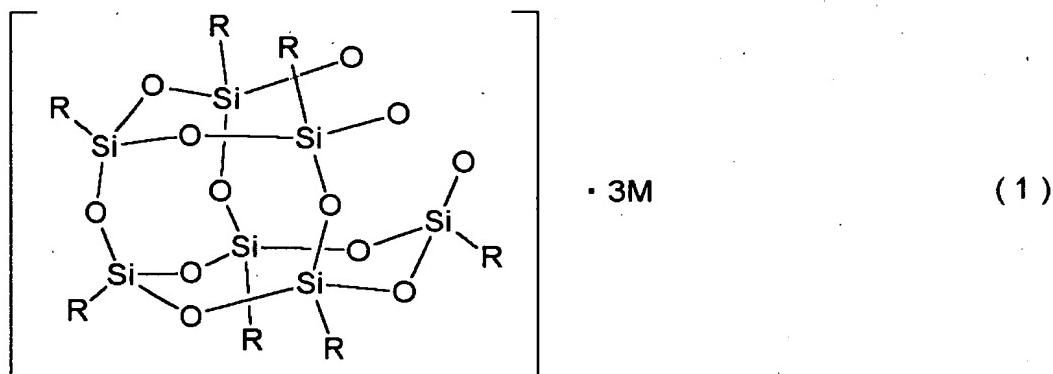
【0006】

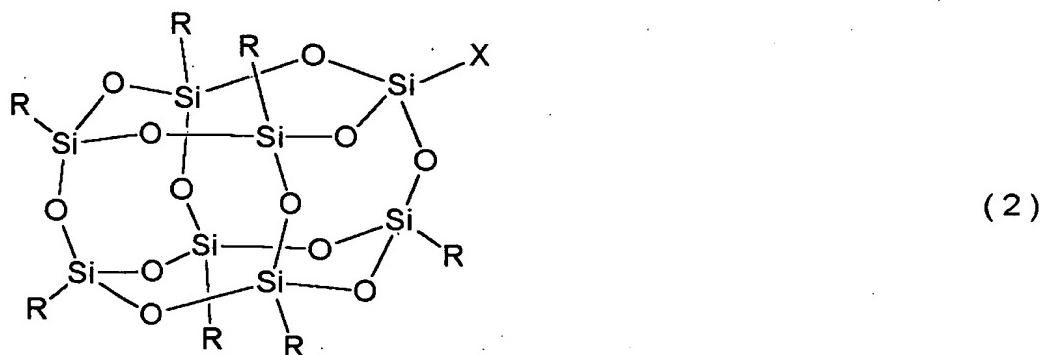
本発明者らは、上記の目的を達成するために利用できる中間体として、後述の式（1）で示される新規なケイ素化合物を見いだし、特願2001-150408および特願2001-196154として出願した。本発明の製造方法は、式（1）で示されるケイ素化合物を中間体として用いることを特徴とし、公知技術と比較して、より反応性が高く、副成物の生成が少ない方法である。そして、本発明の製造方法により、新規なシルセスキオキサン誘導体が提供される。なお、式（1）で示されるケイ素化合物は、前記のFeherらの方法では合成することができない。式（1）で示される化合物を用いて式（2）で示されるケイ素化合物を合成した例も知られていない。本発明は、式（1）で示される化合物を用いて、式（2）で示される化合物を効率よく合成する新規な方法である。

【0007】

本発明は、下記の構成を有する。

[1] 式（1）で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする式（2）で示されるシルセスキオキサン誘導体の製造方法。





式（1）において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、Mはアルカリ金属原子である；この炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；そして、このアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；式（2）において、Rは式（1）におけるRと同一の意味を有し、Xは水素、塩素、官能基または官能基を有する基である。但し、Xの選択範囲にはSiに直接結合しない水酸基を有する基、アルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルフォニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【0008】

[2] 式（1）におけるRのそれぞれが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1～30のアルキルの群および水素からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕項に記載の製造方法。

【0009】

[3] 式（1）におけるRのそれぞれが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数2～20のアルケニルの群および少なくとも1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数1～20のアルキルの群から独立して選択される基である、〔1〕項に記載の製造方法。

【0010】

[4] 式(1)におけるRのそれぞれが、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、フェニルの置換基である炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。

【0011】

[5] 式(1)におけるRのそれぞれが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、フェニルの置換基である炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【0012】

[6] 式(1)におけるRのそれぞれが、炭素数1～10のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【0013】

[7] 式(1)におけるRのすべてが、炭素数1～10のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【0014】

[8] [1]項に記載の式(1)におけるMがNaである、[1]～[7]のいずれか1項に記載の製造方法。

【0015】

[9] [1]項に記載の式(1)におけるMがNaであり、式(1)で示されるケイ素化合物と式(3)で示されるケイ素化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする、[1]～[7]のいずれか1項に記載の製造方法。



式(3)におけるXは、水素、塩素、官能基または官能基を有する基である；但し、Xの選択範囲にはSiに直接結合しない水酸基を有する基、アルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルfonylを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【0016】

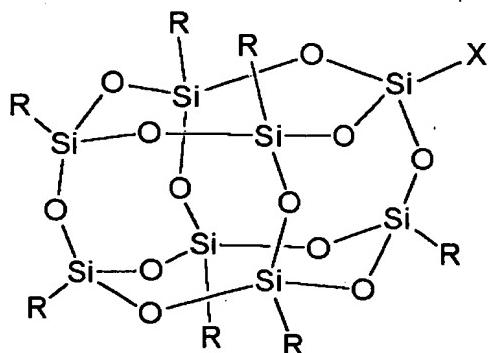
[10] 式(3)におけるXが水素、塩素、アルケニル、またはハロゲン、アルケニル、シクロアルケニル、シアノ、アルコキシ、フェノキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシおよびグリシジルオキシのいずれかを有する基

である、[9] 項に記載の製造方法。

但し、ハロゲンを有する基にはハロゲン化スルフォニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【0017】

[11] 式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



(2)

式(2)において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である；この炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；そして、このアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；そして、Xは水素、塩素、官能基または官能基を有する基である；但し、Xの選択範囲にはSiに直接結合しない水酸基を有する基、アルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルフォニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【0018】

[12] 式(2)におけるRのそれぞれが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1～30のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【0019】

[13] 式(2)におけるRのそれぞれが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数2~20のアルケニルの群、および少なくとも1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数1~20のアルキルの群から独立して選択される基である、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【0020】

[14] 式(2)におけるRのそれぞれが任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。ここに、フェニルの置換基である炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。

【0021】

[15] 式(2)におけるRのそれぞれがベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルの置換基である炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1~12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【0022】

[16] 式(2)におけるRのそれぞれが炭素数1~10のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基である、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【0023】

[17] 式(2)におけるRのすべてが、炭素数1～10のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【0024】

[18] 式(2)におけるRのすべてが少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた炭素数2～10のアルキルである、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数2～10のアルキルにおける1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。

【0025】

[19] 式(2)におけるRがフェニルである、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【0026】

[20] 式(2)におけるRのすべてがトリフルオロプロピルである、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【0027】

[21] 式(2)におけるRのすべてがトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルである、[11]項に記載のシルセスキオキサン誘導体

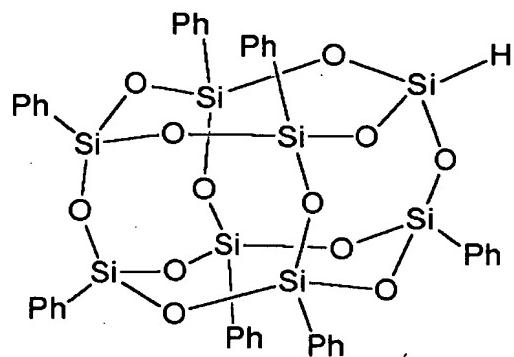
【0028】

[22] [11]項に記載の式(2)におけるXが水素、塩素、水酸基、アルケニル、またはハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、ポリアルキレンオキシ、-COOH、2-オキサプロパン-1, 3-ジオイル、アルコキカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、オキシラニル、3, 4-エポキシシクロヘキシリ、オキセタニル、オキセタニレン、-NH-、-NH₂、-CN、-NCO、アルケニル、アルキニル、シクロアルケニル、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、-SHおよび-PH₂のいずれかを有する基である、[11]～[21]のいずれか1項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、Xの選択範囲にはSiに直接結合しない水酸基を有する基、アルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルフォニルを有する基およびα-ハロエステル基を有する基は含まれない。

【0029】

[23] 式(4)で示されるシルセスキオキサン誘導体。

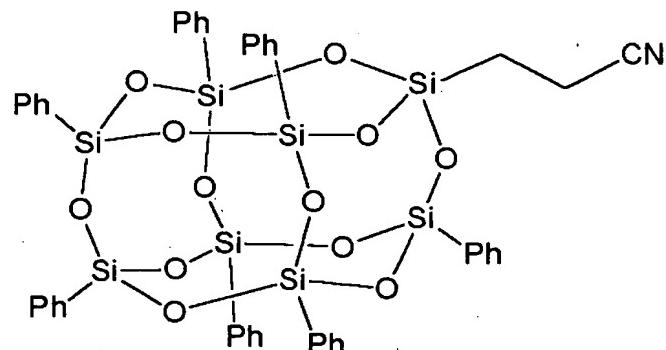


(4)

式(4)におけるPhはフェニルである。

【0030】

[24] 式(5)で示されるシルセスキオキサン誘導体。

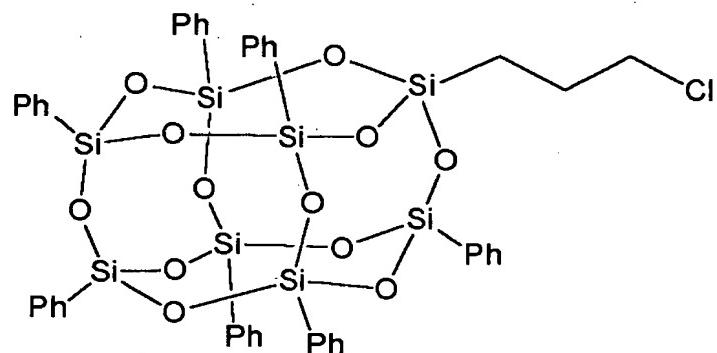


(5)

式(5)におけるPhはフェニルである。

【0031】

[25] 式(6)で示されるシルセスキオキサン誘導体。

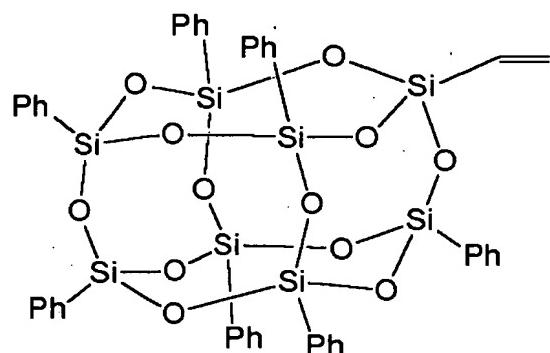


(6)

式(6)におけるPhはフェニルである。

【0032】

[26] 式(7)で示されるシルセスキオキサン誘導体。

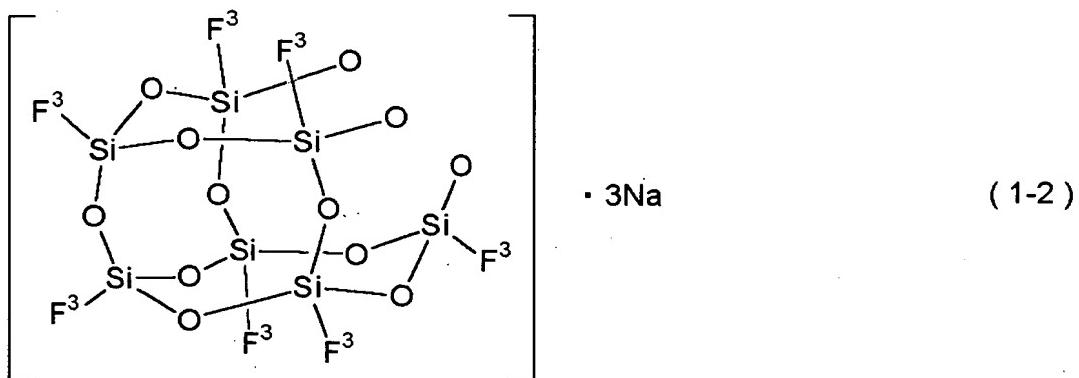


(7)

式(7)におけるPhはフェニルである。

【0033】

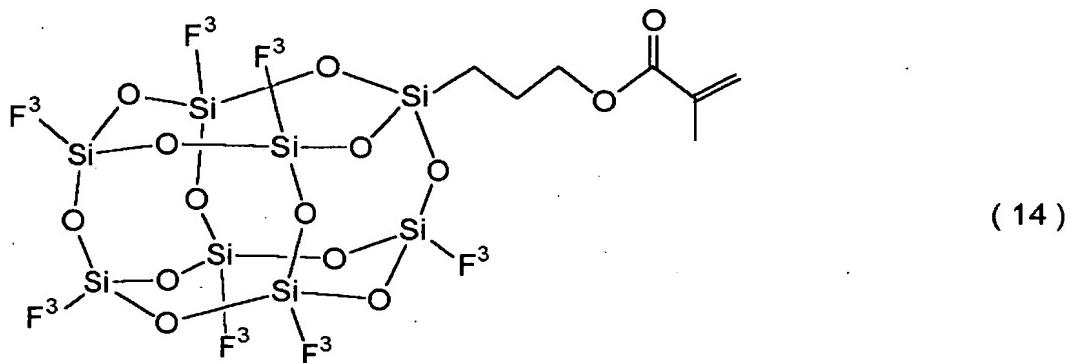
[27] 式(1-2)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式(1-2)における F^3 は、 $-CH_2CH_2CF_3$ である。

【0034】

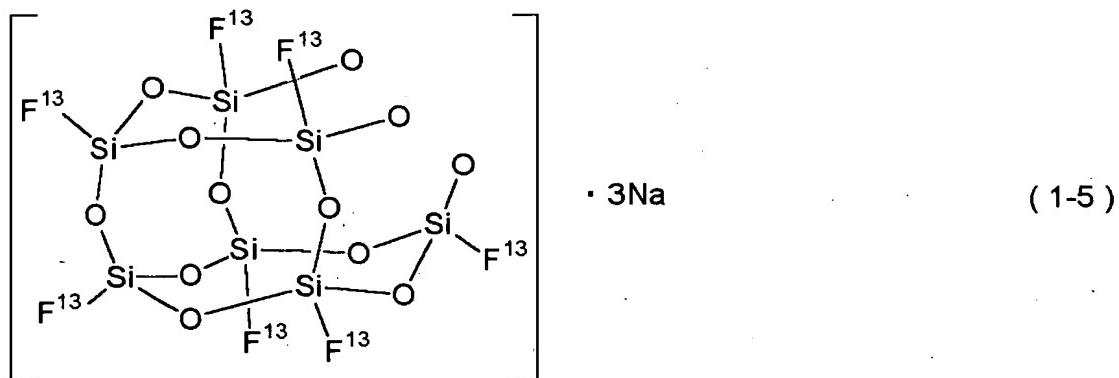
[28] 式(14)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式(14)における F^3 は、 $-CH_2CH_2CF_3$ である。

【0035】

[29] 式(1-5)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式(1-5)におけるF¹³は、-CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃である。

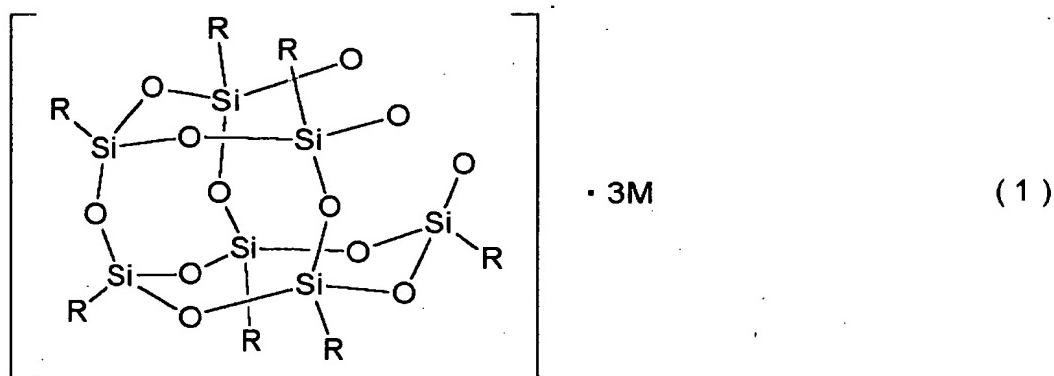
【0036】

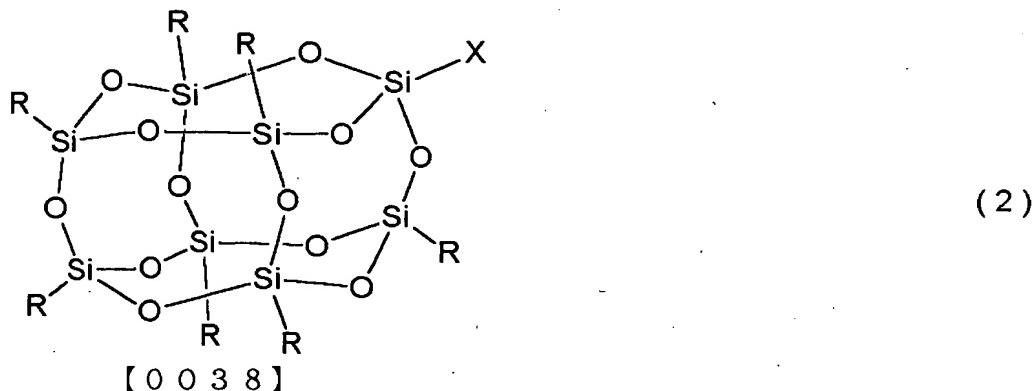
【発明の実施の形態】

以下の説明では、式(1)で示されるケイ素化合物を化合物(1)と表記することがある。式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体を化合物(2)と表記することがある。他の式で示される化合物も、同様の簡略化法により表記することがある。

【0037】

化合物(2)に関する本発明の製造方法は、化合物(1)を用いることを特徴とする。





化合物（1）は、3官能の加水分解性基を有するケイ素化合物を、アルカリ金属水酸化物の存在下、含酸素有機溶剤中で加水分解し重縮合させることにより、容易にしかも収率よく製造することができる。化合物（1）およびその製造方法は、特願2001-150408および特願2001-196154として出願された。本発明の製造方法は、この化合物（1）を合成することに成功したことによって可能となった方法である。即ち、化合物（1）に化合物（3）を反応させることによって、化合物（3）におけるXが導入された化合物（2）を容易に合成することができるようになった。なお、化合物（3）は塩素化物であるが、他のハロゲン化物でもよい。Xについては後述する。



化合物（1）と化合物（3）との反応には、有機溶剤を用いることが好ましい。即ち、化合物（1）を有機溶剤と混合し、この混合物に化合物（3）を滴下することにより、アルカリ金属の塩化物を副成しながら反応が進行する。反応終了後に水を加えて、前記塩化物を溶解するとともに、未反応の化合物（3）を加水分解する。この後、有機層を分取し蒸留などにより溶剤を除去することによって、化合物（2）を得ることができる。溶剤を除去するに先立って、水洗し、脱水剤で乾燥することにより、純度の高い化合物を得ることができる。導入された官能基が水と反応する基である場合には、濾過によって塩化物を除いた後に、蒸留

によって未反応の化合物（3）と有機溶剤を除けばよい。どちらの場合も、必要に応じて再結晶を行うことにより純度を向上させることができる。

【0040】

反応時に用いる前記の溶剤は、反応の進行を阻害するものでなければ特に制限されない。好ましい溶剤は、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタンなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサンなど）、ハロゲン化炭化水素類（塩化メチレン、四塩化炭素など）、エステル類（酢酸エチルなど）などである。これらの溶剤は単独で用いても、その複数を組み合わせて用いてもよい。より好ましい溶剤はエーテル類であり、THFが最も好ましい。また、化合物（3）と反応する水の含有量が極力少ない溶剤を用いることが好ましい。

【0041】

溶剤に混合するときの化合物（1）の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて0.05～50重量%である。50重量%以下であれば、反応の進行を阻害するほど副成塩の濃度が高くならないようにすることができる。0.05重量%以上であれば、コストに悪影響を与えるほど容積効率を悪くしないことができる。そして、より好ましい割合は、1～10重量%である。化合物（3）の使用量は、化合物（1）に対して等モル以上用いること以外に制限はないが、後処理工程を考慮すると、大過剰に用いることは望ましくない。反応温度は室温でもよく、反応を促進させるために必要に応じて加熱してもよい。または、反応による発熱または好ましくない反応等を制御する目的で、必要に応じて冷却してもよい。

【0042】

この反応は、トリエチルアミン等のアミノ基を有する化合物または塩基性を示す有機化合物を添加することによって、容易に促進させることができる。トリエチルアミンを用いる場合を例示すれば、その好ましい使用量の範囲は溶剤の重量に基づいて0.005～10重量%であり、より好ましい範囲は0.01～3重量%である。しかしながら、トリエチルアミン等の添加量は、反応を容易に進行させることができればよいので、基本的には特に制限されない。

【0043】

式(1)において、Rのそれぞれは、水素、炭素数1～45のアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である。すべてのRが同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。Rのそれぞれが異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なるRを有する化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

【0044】

Rがアルキルであるとき、その炭素数は1～45であり、好ましい炭素数は1～30である。このとき、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。より好ましいアルキルは、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数は1～10のアルキルである。そして、アルキルにおける任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【0045】

このようなアルキルの例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～29のアルコキシアルキル、炭素数1～10のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20のアルケニルオキシアルキル、炭素数2～20のアルコキシアルケニル、炭素数1～10のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、これらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は3～8である。

【0046】

炭素数1～30の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1,1,2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2,4,4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。炭素数1～30のフッ素化アルキルの例は、3,3,3-トリフルオロプロピル、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1H,1H,2H,2H-ドデシル、パーフルオロ-1H,1H,2H,2H-テトラデシルなどである。炭素数2～29のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。炭素数1～8のアルキルにおいて1個の-CH₂-がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの-CH₂-がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの-CH₂-がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

【0047】

炭素数2～20のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテン二ル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数2～20のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。炭素数1～8のアルキルにおいて1個の-CH₂-がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

【0048】

そして、Rがアルキルである場合の好ましい例は、少なくとも1つの水素がフ

ツ素で置き換えられた炭素数2～10のアルキルであり、このアルキルにおける1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。このとき、Siに結合している $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることは好ましくない。末端の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることも好ましくない。このようなアルキルの具体例は、2-フルオロエチル、2,2-ジフルオロエチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、ヘキサフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノデカフルオロヘキシル、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル、2-フルオロエチルオキシプロピル、2,2,2-トリフルオロエチルオキシプロピル、2-フルオロ-1-フルオロメチルエチルオキシプロピル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロブチルオキシプロピル、ヘプタフルオロブチルオキシプロピル、オクタフルオロイソブチルオキシプロピル、オクタフルオロペンチルオキシプロピル、2-フルオロエチルオキシブチル、2,2,2-トリフルオロエチルオキシブチル、2-フルオロ-1-フルオロメチルエチルオキシブチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルオキシブチル、2,2,3,3-ペニタフルオロプロピルオキシブチル、ヘキサフルオロブチルオキシブチル、ヘプタフルオロブチルオキシブチル、オクタフルオロイソブチルオキシブチル、オクタフルオロペンチルオキシブチル、2-フルオロエチルオキシイソブチル、2,2,2-トリフルオロエチルオキシイソブチル、2-フルオロ-1-フルオロメチルエチルオキシイソブチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルオキシイソブチル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシイソブチル、ヘキサフルオロブチルオキシイソブチル、ヘプタフルオロブチルオキシイソブチル、オクタフルオロイソブチルオキシイソブチル、オクタフルオロペンチルオキシイソブチルなどである。

【0049】

式(1)中のRが置換もしくは非置換のアリールである場合の好ましい例は、

任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルおよびナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。フェニルの置換基である炭素数1～10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、Rが置換もしくは非置換のアリールである場合の好ましい例は、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル、アルコキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。なお、本発明においては、特に断らずに単にフェニルと称するときは、非置換のフェニルを意味する。ナフチルについても同様である。

【0050】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,4,6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2,4,6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルコキシフェニルの例は、4-メトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-ブロポキシフェニル、4-ブトキシフェニル、4-ペンチルオキシフェニル、4-ヘプチルオキシフェニル、4-デシルオキシフェニル、4-オクタデシルオキシフェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1,1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

【0051】

炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換え

られた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェノキシフェニル、3-フェニルメチルフェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

【0052】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、更に他の水素がアルキル、アルコキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-ブロボキシフェニル、4-エテニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。

【0053】

次に、式(1)中のRが置換もしくは非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘ

キシルなどである。

【0054】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

【0055】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル)エチル、3-(3-クロロフェニル)プロピル、3-(4-クロロフェニル)プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)プロピル、4-(2-クロロフェニル)ブチル、4-(3-クロロフェニル)ブチル、4-(4-クロロフェニル)ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)ブチル、1-(3-クロロフェニル)エチル、1-(4-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)プロピル、2-(2-クロロフェニル)プロピル、1-(4-クロロフェニル)ブチルなどである。

【0056】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル)エチル、3-(4-ブロモフェニル)プロピル、3-(3-ブロモフェニル)プロピル、4-(4-ブロモフェニル)ブチル、1-(4-ブロモフェニル)エチル、2-(2-ブロモフェニル)プロピル、2-(4-ブロモフェニル)プロピルなどである。

【0057】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、(3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-(4-メチルフェニル)エチル、2-(3-メチルフェニル)エチル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)エチル、2-(4-エチルフェニル)エチル、2-(3-エチルフェニル)エチル、1-(4-メチルフェニル)エチル、1-(3-メチルフェニル)エチル、1-(2-メチルフェニル)エチル、2-(4-メチルフェニル)プロピル、2-(2-メチルフェニル)プロピル、2-(4-エチルフェニル)プロピル、2-(2-エチルフェニル)プロピル、2-(2, 3-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)ブチル、4-(1-メチルエチル)フェニルメチル、2-(4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル)エチル、2-(4-(1-メチルエチル)フェニル)プロピル、2-(3-(1-メチルエチル)フェニル)プロピルなどである。

【0058】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-トリフルオロメチルフェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフ

エニル) エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル) エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル) エチル、1-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチルなどである。

【0059】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル) エチル、1-(4-エテニルフェニル) エチル、1-(2-(2-プロペニル) フェニル) エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル) エチル、3-(4-メトキシフェニル) プロピル、3-(2-メトキシフェニル) プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル) プロピル、11-(4-メトキシフェニル) ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル) エチル、(3-メトキシメチルフェニル) エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル) プロピルなどである。

【0060】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場

合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニリルメチル、3-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルプロピル、2-(2-ビフェニリル)プロピル、2-(4-ビフェニリル)プロピルなどである。

【0061】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2,5-ジメトキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3,5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3,5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3,4,6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3,4,5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3,5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3,5-ジメチルフェニルメチル、2,4-ジクロロ-3,5-ジメチルフェニルメチル、2,6-ジクロロ-3,5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2,3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2,3,5-トリ

プロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラプロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

【0062】

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。アルキレンの-CH₂-が-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニル、フェニルシクロヘキシル、フェノキシシクロヘキシルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

【0063】

上記の例のうち好ましいRは、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-が-O-またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1~10のアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、およびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルである。このフェニルアルキルにおけるアルキレンの炭素数は1~8であり、このアルキレンにおける任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。ここに挙げたRの好ましい例において、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。そして、式(1)中のRのすべてが、これらの好ましいRの例から選択される同一の基であることが好ましい。

【0064】

そして、Rの更に好ましい例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、ヘキサ

フルオロプロピル、トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ナノデカフルオロヘキシル、ヘプタデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、2-フルオロエチルオキシプロピル、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシプロピル、2-フルオロー-1-フルオロメチルエチルオキシプロピル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシプロピル、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロブチルオキシプロピル、ヘプタフルオロブチルオキシプロピル、オクタフルオロイソブチルオキシプロピル、オクタフルオロペンチルオキシプロピル、フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも1つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペントフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピルおよびフェノキシプロピルである。そして、Rの最も好ましい例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルおよびフェニルである。

【0065】

次に、化合物(3)について説明する。式(3)におけるXの例は、Siに結合する水素、Siに結合する塩素、Siに結合するアルケニル、並びにハロゲン、アルケニル、シクロアルケニル、シアノ、アルコキシ、フェノキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシおよびグリシジルオキシのいずれかを有する基である。但し、ハロゲンを有する基には、ハロゲン化スルフォニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【0066】

このような化合物(3)の例は、トリクロロシラン、テトラクロロシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、5-ビシクロヘプテニルトリクロロシラン、2-ブロモエチルトリクロロシラン、ブロモフェニルトリクロロシラン、3-ブロモプロピルトリクロロシラン、11

—ブロモウンデシルトリクロロシラン、2-(メトキシカルボニル)エチルトリクロロシラン、1-クロロエチルトリクロロシラン、2-クロロエチルトリクロロシラン、1-クロロ-2-メチルアリルトリクロロシラン、2-(クロロメチル)アリルトリクロロシラン、クロロメチルフェネチルトリクロロシラン、p-クロロメチルフェニルトリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、3-グリジルオキシプロピルトリクロロシラン、3-シアノブチルトリクロロシラン、2-シアノエチルトリクロロシラン、3-シアノプロピルトリクロロシラン、2-(3-シクロヘキセニル)エチルトリクロロシラン、3-シクロヘキセニルトリクロロシラン、4-シクロオクテニルトリクロロシラン、1、2-ジブロモエチルトリクロロシラン、1、2-ジクロロエチルトリクロロシラン、ジクロロメチルトリクロロシラン、ジクロロフェニルトリクロロシラン、5-ヘキセニルトリクロロシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、3-(p-メトキシフェニル)プロピルトリクロロシラン、7-オクテニルトリクロロシラン、3-フェノキシプロピルトリクロロシラン、トリクロロメチルトリクロロシラン、2-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、4-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、ビニルトリクロロシランなどである。

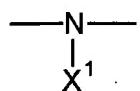
【0067】

これらの化合物を用いることにより、それぞれの官能基が導入されたシルセスキオキサン誘導体を合成することができる。そして、化合物(1)と化合物(3)とを反応させてXを導入した後に、Xの反応性を利用して他の官能基にすることができる。Xが水素である場合には、末端に二重結合を有し更に官能基を有する化合物と化合物(2)とのヒドロシリル化反応により、非常に多くの官能基を導入することができる。式(2)におけるXに塩素、臭素またはヨウ素が含まれていれば、このシルセスキオキサン誘導体をアセトン希薄溶液にした後、過塩素酸銀を加えることによって前記のハロゲンをアルコールに変換できる。室温で数時間反応させたのち、濾過により塩化銀を取り除いてから減圧下でアセトンを除くことにより生成物を得ることができる。テトラクロロシランを用いる場合には、反応性のシリルクロライドが導入される。これに2当量のホスフィンイミンを

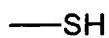
反応させれば、Wittig反応試薬を得ることができる。公知の技術により、さらに他の官能基へ変換することも可能である。

【0068】

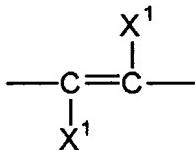
上記の化合物（3）の例に含まれる官能基以外の例を次に示す。



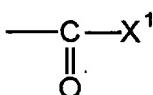
(F1)



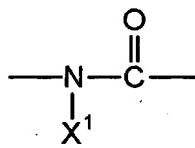
(F3)



(F5)



(F7)



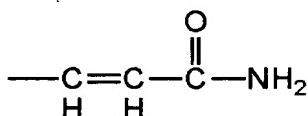
(F9)



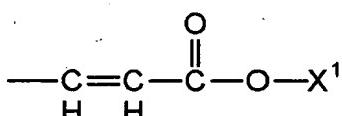
(F11)



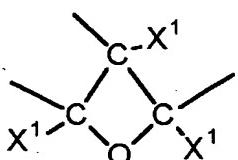
(F13)



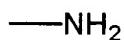
(F15)



(F17)



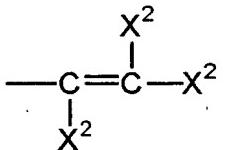
(F19)



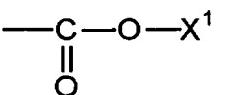
(F2)



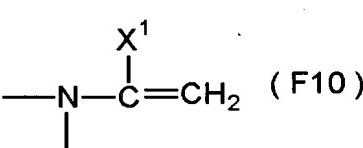
(F4)



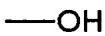
(F6)



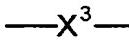
(F8)



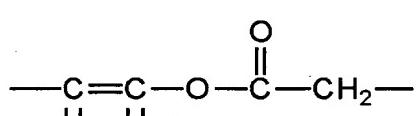
(F10)



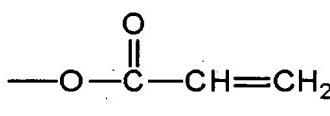
(F12)



(F14)



(F16)

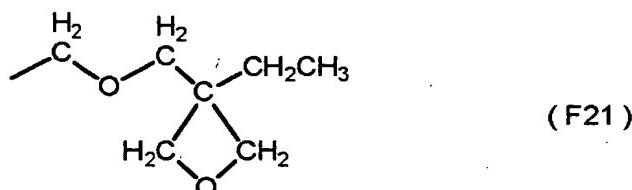
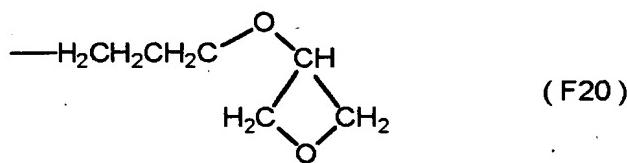


(F18)

【0069】

これらの式において、 X^1 は独立して水素または反応性を有しない置換基であり、 X^2 は独立してフッ素、塩素、臭素または反応性を有しない置換基であり、 X^3 は官能性の有機ケイ素基である。そして、 $—\text{O H}$ は Si に直接結合する水酸

基を意味する。オキセタン環（F19）の具体例を次に示す。



【0070】

即ち、化合物（2）におけるXの例は、S iに結合した水素、S iに結合した塩素、S iに結合した水酸基、S iに結合したアルケニル、並びにハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、ポリアルキレンオキシ、-COOH、2-オキサプロパンー1、3-ジオイル、アルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、オキシラニル、3、4-エポキシシクロヘキシル、オキセタニル、オキセタニレン、-NH-、-NH₂、-CN、-NCO、アルケニル、アルキニル、シクロアルケニル、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、-SHおよび-PH₂のいずれかを有する基である。但し、Xの選択範囲にはアルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルfonylを有する基およびα-ハロエステル結合を有する基は含まれない。

【0071】

なお、官能基が重合性の基である場合には、化合物（2）の单一重合体とすることができるし、他の一般的な单量体との共重合体とすることもできる。化合物（2）同士の共重合体としてもよい。このとき、重合の方法は公知の方法のいずれであっても採用できる。

【0072】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、実施例における化学式において、Phはフェニルであり、TMSは

トリメチルシリルであり、i-Buはイソブチルである。

実施例 1

＜化合物（1-1）の合成＞

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積1リットルの4つ口フラスコに、フェニルトリメトキシシラン（9.9g）、水酸化ナトリウム（10g）、2-プロパノール（500ml）を仕込んだ。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温下でイオン交換水（11g）を約2分間で滴下した。その後、2-プロパノールが還流する温度までオイルバスにより加熱した。還流開始から1.5時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスより引き上げ、室温で1晩静置して、生成物を完全に析出させた。孔径0.1μmのメンプランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて、析出した生成物を濾過した。次いで、得られた固体物を2-プロパノールで1回洗浄し、減圧乾燥機にて70℃、4時間乾燥を行い、6.6gの白色粉末状の固体物を得た。

【0073】

実施例 2

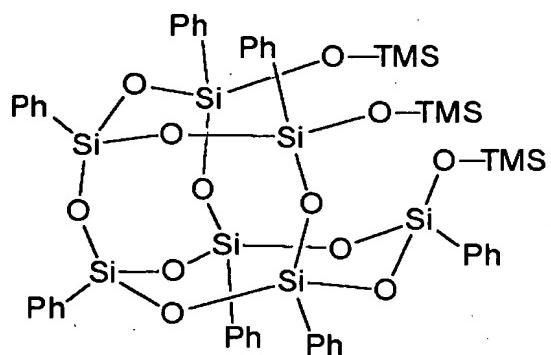
＜化合物（1-1）の構造確認＞

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積50ミリリットルの4つ口フラスコに、上記の白色粉末状の固体物（1.2g）、THF（12g）、トリエチルアミン（1.8g）を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でクロロトリメチルシラン（2.3g）を約1分間で滴下した。滴下終了後、室温で更に3時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水（10g）を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移して有機層と水層とに分離し、得られた有機層をイオン交換水を用いて洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、1.2gの白色粉末状の固体物を得た。

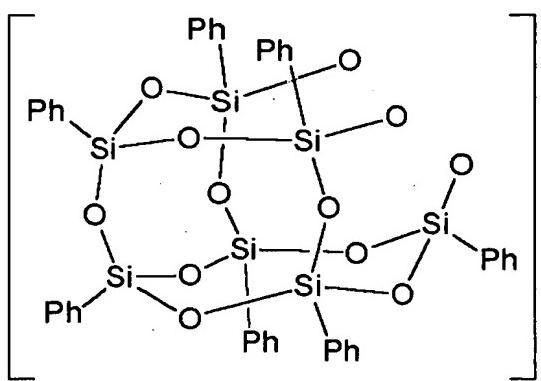
【0074】

得られた白色粉末状の固体物を用いて、ゲルパーキューションクロマトグラフ

イー(GPC)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、IR分析により、構造解析を行った。GPCチャートから白色粉末状の固体物は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量900、純度98重量%であることが確認された。 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、フェニルとトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ チャートから、フェニルを有しT構造に由来するピークが1:3:3の比で3つ、トリメチルシリル基に由来するピークが11.66 ppmに1つ存在することが確認された。KBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、得られた白色粉末状の固体物のスペクトルは、1430, 1590 cm^{-1} にSi-Phの変角振動、1960~1760 cm^{-1} に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950 cm^{-1} にSi-O-Siの伸縮振動、1250 cm^{-1} にSi-CH₃の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認され、式(b)の構造を支持していた。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式(1-1)の構造であると判断される。



(b)



• 3Na

(1-1)

【0075】

実施例3

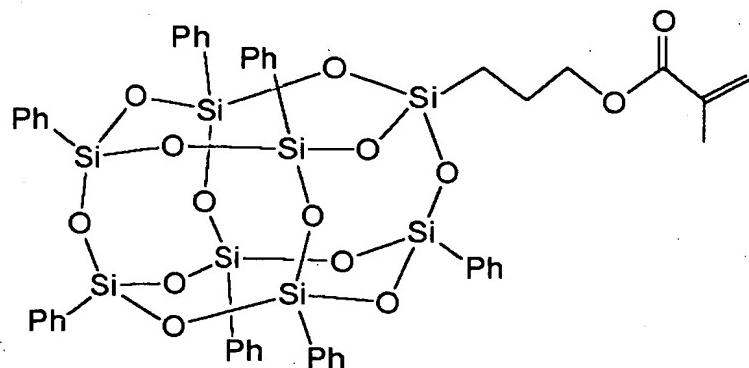
<3-(メタクリロイルオキシ)プロピル基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物(1-1)(10g)、THF(200ml)、トリエチルアミン(1.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温で3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリクロロシラン(3.9g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水(50g)を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応の3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これを酢酸エチルで再結晶し、乾燥して白色粉末状の固形物(6.6g)を得た。

【0076】

得られた白色粉末状の固形物について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、IR分析、マススペクトルにより、構造解析を行った結果は次のとおりであった。GPCから白色粉末状の固形物は单分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量800(未補正)で純度99%であることが確認された。¹H-NMRチャートから、フェニルとメタクリロイルオキシの末端二重結合との積分比が35:2で存在することが確認された。²⁹Si-NMRチャートから、3-(メタクリロイルオキシ)プロピル基を有するT構造とフェニルを有するT構造に由来するピークが1:4:3の比で3種類存在することが確認された。KBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、得られた白色粉末状の固形物のスペクトルは、1430, 1590cm⁻¹にSi-Phの変角振動、1960~1760cm⁻¹に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950cm⁻¹にSi-O-Siの伸縮振動、1720cm⁻¹にC=Oの振動、1640, 1450cm⁻¹にC=Cの振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。マススペクトルより、m/z 1082の親イオンピークが確認された。これらのデータにより、式(8)で示される

構造が支持された。



(8)

【0077】

実施例4

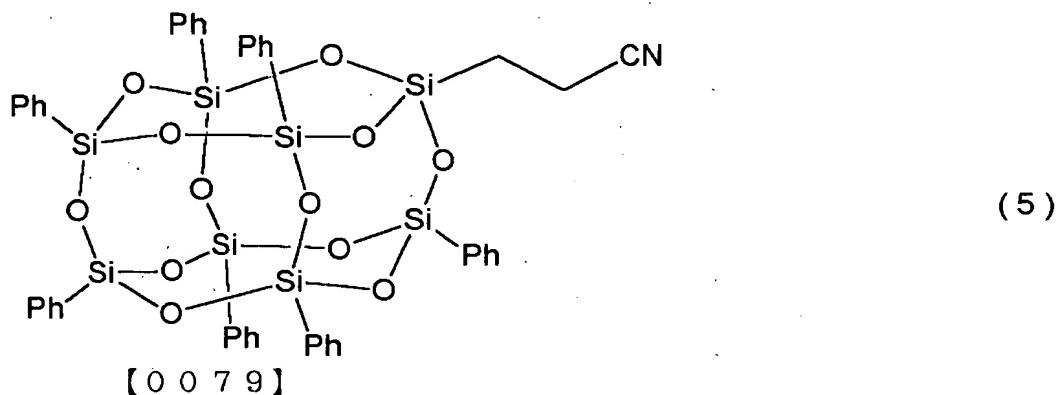
<シアノエチル基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物(1-1)(10g)、THF(200ml)、トリエチルアミン(1.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネットックスターで攪拌しながら、室温でシアノエチルトリクロロシラン(2.8g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水(50g)を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のシアノエチルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリー エバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これをメタノールで洗浄し、乾燥して白色粉末状の固体物(6.1g)を得た。

【0078】

得られた白色粉末状の固体物について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ により、構造解析を行った結果は次のとおりであった。GPCから白色粉末状の固体物は单分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量730(未補正)で純度99%であることが確認された。 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、フェニルとシアノエチル基のエチレン基との積分比が35:2の存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NM}$

Rチャートから、シアノエチル基を有するT構造とフェニルを有するT構造に由来するピークが1:4:3の比で3種類存在することが確認された。これらのデータは式(5)の構造を示唆している。



実施例5

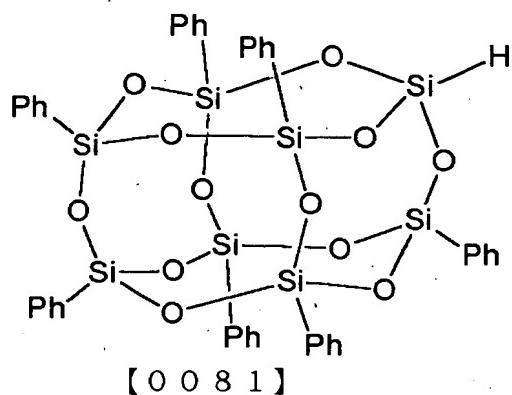
<Si-H基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物(1-1)(10g)、THF(200mL)、トリエチルアミン(1.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でトリクロロシラン(2g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水(50g)を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバボレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これをアセトンで再結晶し、乾燥して白色粉末状の固体物(5g)を得た。

【0080】

得られた白色粉末状の固体物について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、IR分析、マススペクトルにより、構造解析を行った結果は次のとおりであった。GPCから白色粉末状の固体物は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量750(未補正)で純度95%であることが確認された。¹H-NMRチャートから、

フェニルと水素基との積分比が35:1で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRチャートから、水素基を有するT構造とフェニルを有するT構造に由来するピークが1:4:3の比で3種類存在することが確認された。KBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、得られた白色粉末状の固体物のスペクトルは、 $1430, 1590\text{ cm}^{-1}$ にSi-Phの変角振動、 $1960 \sim 1760\text{ cm}^{-1}$ に置換ベンゼン環の倍振動、 $1200 \sim 950\text{ cm}^{-1}$ にSi-O-Siの伸縮振動、 2260 cm^{-1} にSi-Hの振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。マススペクトルより、m/z 956の親イオンピークが確認された。これらのデータは式(4)の構造を示唆している。



(4)

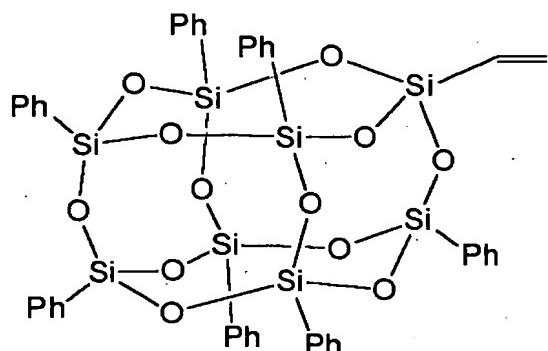
実施例 6

<ビニル基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物(1-1)(10g)、THF(200ml)、トリエチルアミン(1.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でビニルトリクロロシラン(2.4g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水(50g)投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のビニルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これを再結晶後、乾燥して白色粉末状の固体物(6g)を得た。

【0082】

得られた白色粉末状の固形物について、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、IR分析、マススペクトルにより、構造解析を行った結果は次のとおりであった。 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、フェニルとビニル基の末端二重結合との積分比が3.5:2で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ チャートから、ビニル基を有するT構造とフェニルを有するT構造に由来するピークが1:4:3の比で3種類存在することが確認された。これらのデータは式(7)の構造を示唆している。



(7)

【0083】

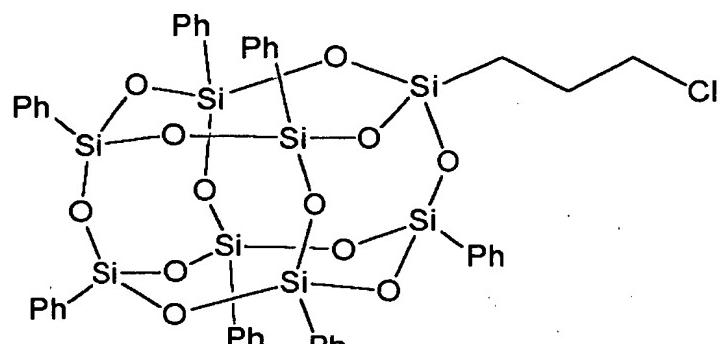
実施例7

<3-クロロプロピル基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物(1-1)(10g)、THF(200ml)、トリエチルアミン(1.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温で3-クロロプロピルトリクロロシラン(3.2g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水(50g)を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応の3-クロロプロピルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これをメタノールで洗浄後、酢酸エチルで再結晶し、乾燥して白色粉末状の固形物(6.3g)を得た。

【0084】

得られた白色粉末状の固形物について、ゲルパーキエーションクロマトグラフイー（G P C）¹H-N M R、²⁹S i - N M Rにより、構造解析を行った結果は次のとおりであった。G P Cから白色粉末状の固形物は单分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量740（未補正）で純度99%であることが確認された。¹H-N M Rチャートから、フェニルと3-クロロプロピル基のエチレン基との積分比が35:2で存在することが確認された。²⁹S i - N M Rチャートから、3-クロロプロピル基を有するT構造とフェニルを有するT構造に由来するピークが1:4:3の比で3種類存在することが確認された。これらのデータは式（6）の構造を示唆している。

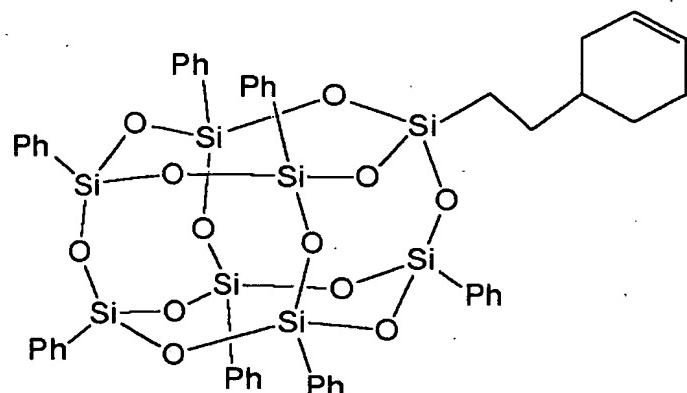


【0085】

実施例8

<3-シクロヘキセニルエチル基の導入>

実施例1と全く同様にして合成される化合物（1-1）と2-(3-シクロヘキセニル)エチルトリクロロシランとを、実施例3に準じて反応させることにより、式（9）で示される化合物を合成することができる。



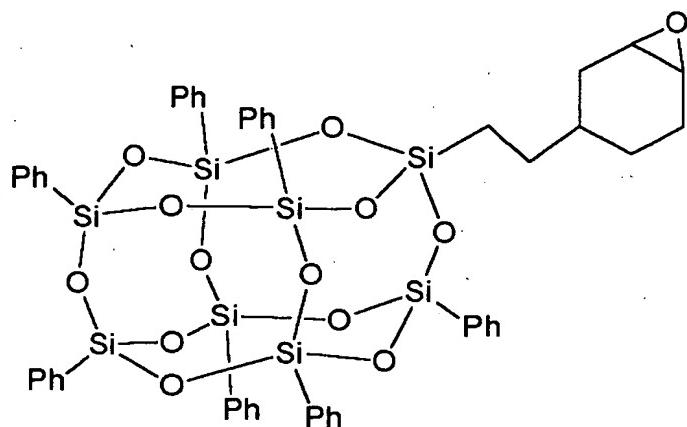
(9)

【0086】

実施例9

<3, 4-エポキシシクロヘキシリルエチル基の導入>

実施例8で合成される化合物を用い、J. Polym. Sci. PartA:Polym. Chem., 1997, 35(3), 407に記載の方法を準用すれば、式(10)で示され化合物を合成することができる。



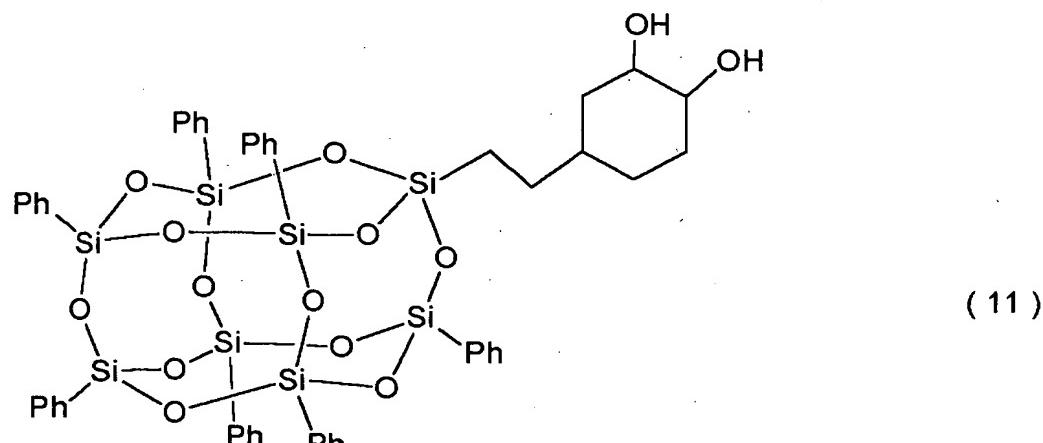
(10)

【0087】

実施例10

<3, 4-ジヒドロキシシクロヘキシリルエチル基の導入>

実施例9で合成される化合物を用い、Toxicol. Environ. Chem., 1996, 57(1-4), 153に記載の方法を準用すれば、式(11)で示される化合物を合成することができます。

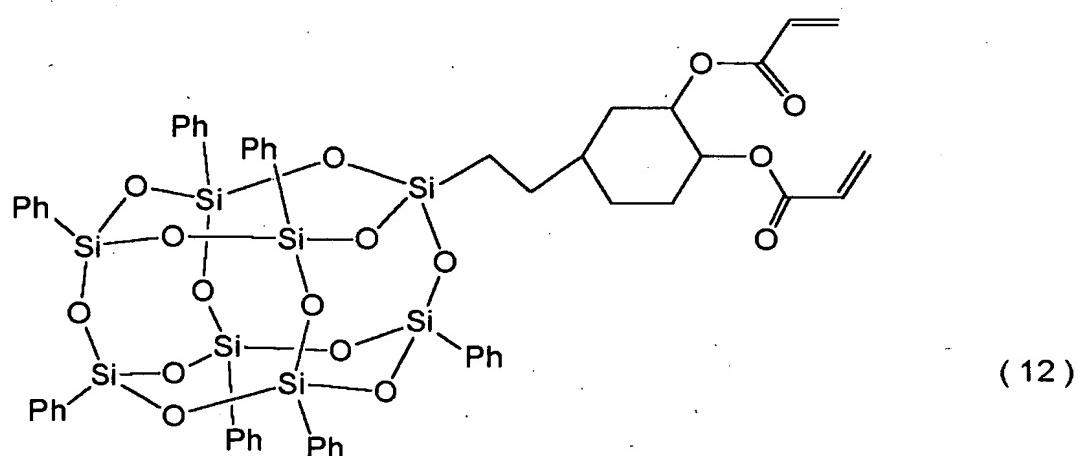


【0088】

実施例 1 1

<3, 4-ジアクリロイルオキシシクロヘキシリルエチル基の導入>

実施例 1 0 で得られる化合物に、塩化メチレン、アクリル酸、4-ジメチルアミノピリミジンを加え、室温で攪拌する。ついで、塩化メチレンに溶解したN, N-ジシクロヘキシリルカルボジイミドを加え、室温で3日間攪拌したのちジエチルエーテルを加えて、ジシクロヘキシリル尿素を濾別する。濾液に飽和食塩水を加えて攪拌したのち、分液して有機層を分離する。この有機層を塩酸および飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で順次洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。この有機層から、溶剤を減圧下で溜去することによって、式(12)で示される化合物を合成することができる。



【0089】

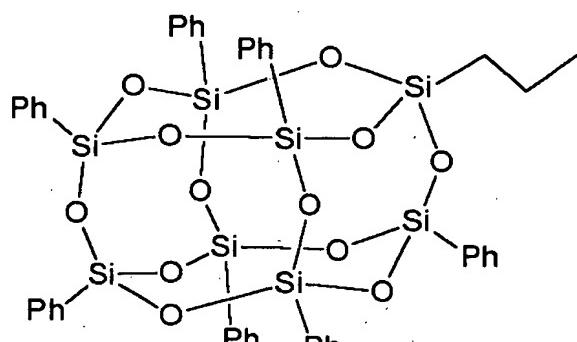
実施例12

<n-プロピル基の導入(1)>

滴下ロート、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積100ミリリットルの四つ口フラスコに、実施例1で得られた化合物(1-1)(1.0g)、THF(20ml)、トリエチルアミン(0.12g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、n-プロピルトリクロロシラン(0.213g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を終了させた。次いで、イオン交換水(20g)を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のn-プロピルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これをトルエンから再結晶し、乾燥して白色粉末状の固体物(0.49g)を得た。仕込み量から計算した収率は49%であった。

【0090】

得られた白色粉末状の固体物について、GPCおよび¹H-NMRにより分析を行った結果、GPCチャートより、ポリスチレン換算で重量平均分子量686(未補正)であり、純度99%以上であることが確認された。¹H-NMRチャートより、フェニルとn-プロピル基が7:1の比で存在することが確認された。これらのデータから、得られた白色粉末状の固体物が式(13)の構造を有することが確認された。



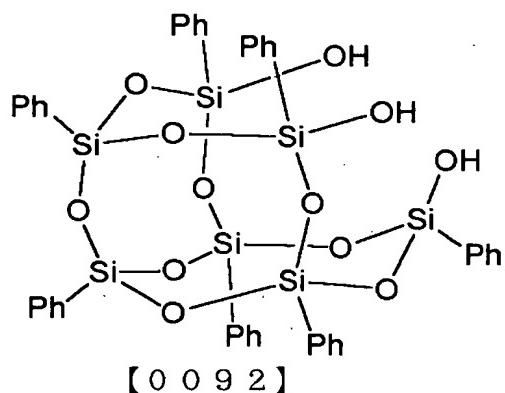
(13)

【0091】

比較例1

<n-プロピル基の導入(2)>

化合物(1-1)に替えて、ハイブリッドプラスチック(Hybrid Plastics)社製の式(a-1)で示される化合物(0.93g)を使用した以外は、実施例12に準拠した方法で、n-プロピル基の導入を試みた。しかし、実施例12で得られたような固形物は得られなかった。即ち、化合物(a-1)を用いる場合には、HClを捕捉することによって反応を促進するためのアルカリ成分の存在が欠かせない。このことと、化合物(a-1)を製造するより化合物(1-1)を製造する方が容易であることを考慮すると、本発明の方法が優れていることは明らかである。



(a-1)

実施例13

<化合物(1-2)の製造>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積1リットルの4つ口フラスコに、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン(100g)、THF(500mL)、イオン交換水(10.5g)および水酸化ナトリウム(7.9g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温からTHFが還流する温度までオイルバスにより加熱した。還流開始から5時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で1晩静置した後、再度オイルバスにセットし固体が析出するまで定圧下で加熱濃縮した。析出した生成物は孔径0.5μmのメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて濾過した。次いで、得られた固形物をTHFで1回洗浄し、減圧乾燥機にて80℃、3時間乾燥を行い、74gの白色粉末状の固形物を得た。

【0093】

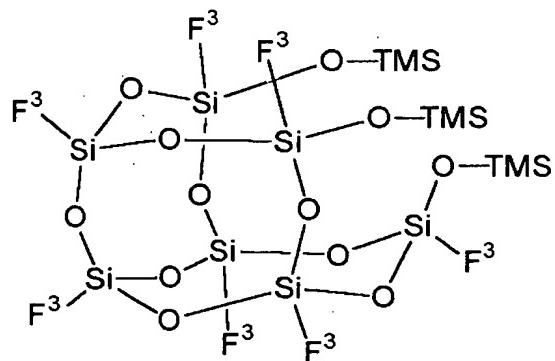
<化合物(1-2)の構造確認>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積50mlの4つ口フラスコに、上記の白色粉末状の固体物(1.0g)、THF(10g)、およびトリエチルアミン(1.0g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターで攪拌しながら、室温でクロロトリメチルシリラン(3.3g)を約1分間で滴下した。滴下終了後、室温で更に3時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、実施例2の化合物(1-1)の構造確認における場合と同様に処理して、0.9gの白色粉末状の固体物を得た。

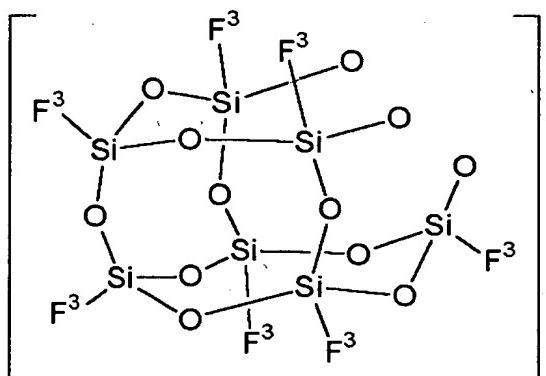
【0094】

得られた白色粉末状の固体物について、GPC、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、および¹³C-NMRにより構造解析を行った。GPCチャートから白色粉末状の固体物は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量1570であり、純度98重量%であることが確認された。¹H-NMRチャートから、トリフルオロプロピル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。²⁹Si-NMRチャートから、トリフルオロプロピル基を有しT構造に由来するピークが1:3:3の比で3つ、トリメチルシリル基に由来するピークが12.11ppmに1つ存在することが確認された。¹
³C-NMRチャートでも131~123ppm、28~27ppm、6~5ppmにトリフルオロプロピル基に由来するピークが存在し、1.4ppmにトリメチルシリル基に由来するピークが存在することが確認された。これらの値は、構造解析の対象である白色粉末状の固体物が式(c)の構造を有することを示している。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式(1-2)の構造であると判断される。

【0095】



(c)



(1-2)

式(c)および式(1-2)における F^3 は、 $-CH_2CH_2CF_3$ である。

【0096】

実施例14

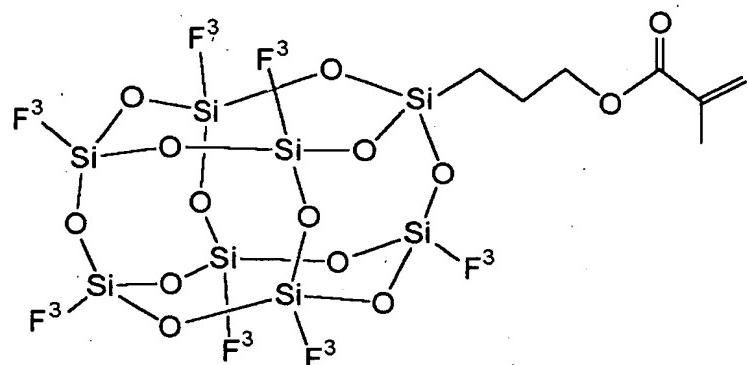
<3-(メタクリロイルオキシ)プロピル基の導入>

還流冷却器、温度計を取り付けた内容積100ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例13と同様にして製造した化合物(1-2)(2.85g)、THF(50g)、トリエチルアミン(0.4g)を仕込み、乾燥アルゴンにてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温で3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリクロロシラン(1.0g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に3時間攪拌を継続して反応を完結させた。反応液を加圧濾過(アルゴン圧力: 0.2~0.3 MPa、PTFE製メンブランフィルター: 0.1 μm)により副生した塩化ナトリウムを除去し、次いでこの濾液を十分の一に濃縮した後

、メタノール(150g)を加えて沈殿物を得た。沈殿物溶液は1時間攪拌した後、孔径0.1μmのメンブランフィルターを備えた吸引濾過器を用いて濾過した。得られた固体成分を減圧乾燥機にて80℃、3時間乾燥を行い、白色粉末状の固体物(1.6g)を得た。

【0097】

得られた白色粉末状の固体物について、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、¹³C-NMR分析により、構造解析を行った結果は次のとおりであった。GPCから白色粉末状の固体物は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量1430(未補正)で純度99%であることが確認された。¹H-NMRチャートから、トリフルオロプロピルとメタクリロイルオキシの末端二重結合との積分比が28:2で存在することが確認された。²⁹Si-NMRチャートから、3-(メタクリロイルオキシ)プロピル基を有するT構造とフェニルを有するT構造に由来するピークが1:4:3の比で3種類存在することが確認された。¹³C-NMRチャートでも167~125ppm、68~4ppmに3-(メタクリロイルオキシ)プロピル基に由来するピークが存在し、131~123ppmにトリフルオロプロピル基に由来するピークが存在することが確認された。これらのデータにより、式(14)で示される構造が支持された。



(14)

式(14)におけるF³は、-CH₂CH₂CF₃である。

【0098】

実施例15

<化合物(1-3)の製造(1)>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、シクロペンチルトリメトキシシラン(19.0g)、THF(100ml)、水酸化ナトリウム(1.7g)およびイオン交換水(2.3g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67°Cで還流が開始してから10時間攪拌を続けて、反応を終了させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で1晩静置して生成した固体を完全に析出させた。析出した固体を濾過、真空乾燥して粉末状固体4.2gを得た。

【0099】

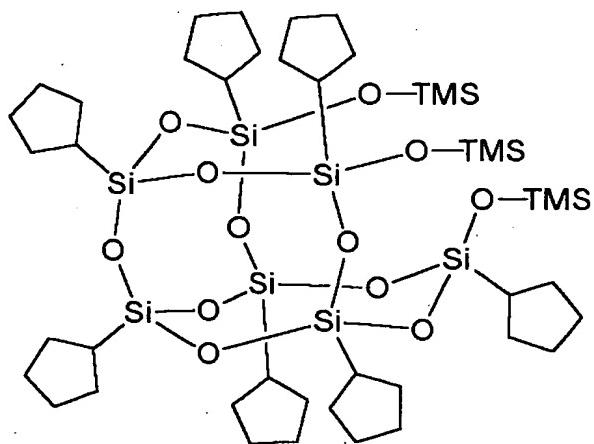
<化合物(1-3)の構造確認>

環流冷却器を取り付けた内容積100mlの4つ口フラスコに、上記の粉末状固体(1.0g)、THF(30ml)、トリエチルアミン(0.5g)およびトリメチルクロロシラン(0.7g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で2時間攪拌した。反応終了後、実施例2の化合物(1-1)の構造確認における場合と同様に処理して、0.9gの粉末状固体を得た。

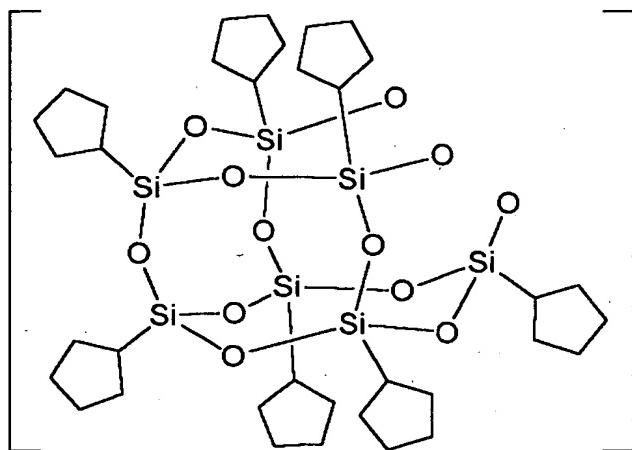
【0100】

得られた粉末状固体を、¹H-NMR、²⁹Si-NMRおよびX線結晶構造解析により分析した。¹H-NMRから、シクロペンチル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。²⁹Si-NMRから、トリメチルシリル基に由来する8.43ppm、シクロペンチル基を有しT構造に由来する-66.37ppm、-67.97ppm、-67.99ppmの3種類のピークが確認された。-67.97ppm、-67.99ppmのピーク強度の和と、-66.37ppmのピーク強度の比は6:1であった。これらの結果とX線結晶構造解析による結晶構造とから、分析の対象である粉末状固体は式(d)で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例15で得られた化合物は、式(1-3)で表される構造を有すると示唆された。

【0101】



(d)



【0102】

(1-3)

実施例 1 6

<化合物(1-3)の製造(2)>

環流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積100m1のセパラブル4つ口フラスコに、トルエン(10.0g)および純水(5.0g)を仕込んだ。次いで、マグネチックスターラーで攪拌しながらシクロペンチルトリメトキシラン(10.0g)とトルエン(10.0g)との混合液を30分かけて滴下し、更に室温で2時間攪拌した。この後、水酸化ナトリウムの5.0重量%水溶液(1.0m1)を加えて還流温度まで加熱し、更に2時間攪拌して反応終了とした。室温まで冷却した後純水で水洗し、加熱減圧留去して残留物(5.1g)を

得た。得られた残留物は、G P Cで分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1190の固体であった。

【0103】

環流冷却器、温度計を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、前記の残留物(2.8g)、T H F (50ml)および水酸化ナトリウム(0.4g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら67℃で加熱環流させた。還流が開始してから17時間攪拌を続けて反応を終了させた。その後、フラスコをオイルバスより引き上げ、室温で1晩静置した。析出した固体を濾過し、真空乾燥して粉末状固体0.3gを得た。この粉末状固体の構造解析を行った結果、この化合物が、実施例15で得られた化合物と同様に、式(1-3)で表される構造を有すると推定された。

【0104】

実施例17

<化合物(1-3)の製造(3)>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積100mlの4つ口フラスコに、シクロペンチルトリメトキシシラン(5.0g)、2-プロパノール(30ml)、水酸化ナトリウム(0.7g)およびイオン交換水(0.6g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。77℃で還流が開始してから5時間攪拌を続けて、反応を終了させた。その後、エバボレータを使用して80℃の加熱下で溶媒を除去し、粉末状固体3.6gを得た。この粉末状固体の構造解析を行った結果、この化合物が、実施例15で得られた化合物と同様に、式(1-3)で表される構造を有すると推定された。

【0105】

実施例18

<化合物(1-4)の製造>

還流冷却器、温度計および滴下漏斗を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、イソブチルトリメトキシシラン(18.7g)、T H F (100ml)、水酸化ナトリウム(1.8g)およびイオン交換水(2.4g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67℃で還流が開始してから

10時間攪拌を続けて、反応を終了させた。定圧下で固体が析出するまで反応液を濃縮した後、得られた濃縮液を室温で1晩静置して、固体を完全に析出させた。これを濾過し、真空乾燥して粉末状固体5.1gを得た。

【0106】

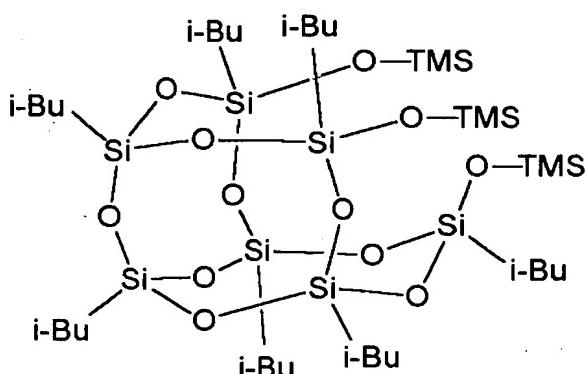
<化合物(1-4)の構造確認>

環流冷却器を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、上記の粉末状固体(1.0g)、THF(20ml)、トリエチルアミン(0.5g)およびトリメチルクロロシラン(0.8g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で2時間攪拌した。反応終了後、実施例2の化合物(1-1)の構造確認における場合と同様に処理して、0.9gの粉末状固体を得た。

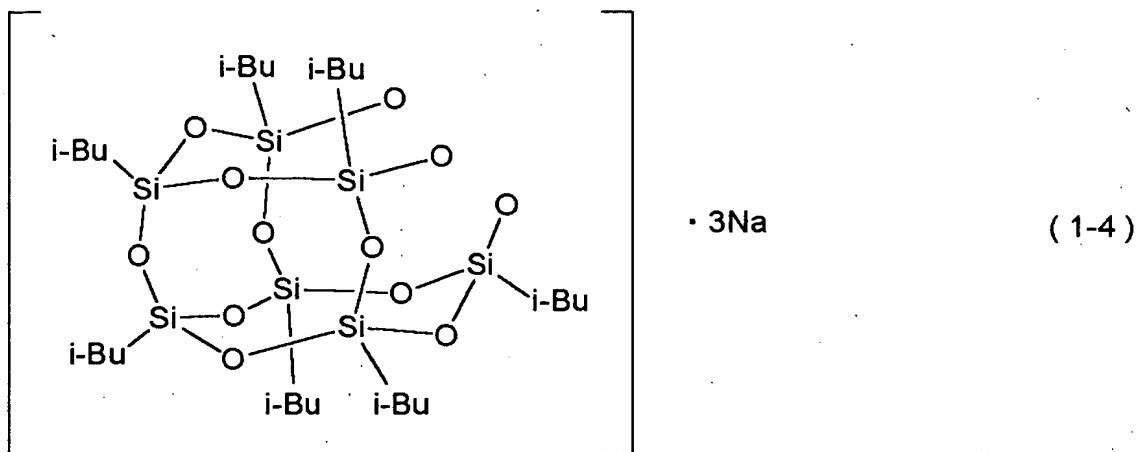
【0107】

上記の粉末状固体について、¹H-NMRおよび²⁹Si-NMRにより構造解析を行った。¹H-NMRチャートから、イソブチル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。²⁹Si-NMRから、トリメチルシリル基に由来する8.72ppm、イソブチル基を有しT構造に由来する-67.38ppm、-68.01ppm、-68.37ppmのピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。これらの結果から、分析の対象である粉末状固体は式(e)で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例18で得られた化合物は、式(1-4)で表される構造を有すると示唆された。

【0108】



(e)



【0109】

実施例 19

<化合物(1-5)の製造>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積50m1の4つ口フラスコに、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリエトキシラン(4.9g)、THF(15m1)、水酸化ナトリウム(0.2g)、イオン交換水(0.2g)と仕込み攪拌子を投入し、75°Cで加熱還流した。還流開始から5時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で1晩静置した後、再度オイルバスにセットし固体が析出するまで定圧下で加熱濃縮した。析出した生成物は孔径0.5μmのメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて濾過した。次いで、得られた固形物をTHFで1回洗浄し、減圧乾燥機にて80°C、3時間乾燥を行い、4.0gの白色粉末状の固形物を得た。

【0110】

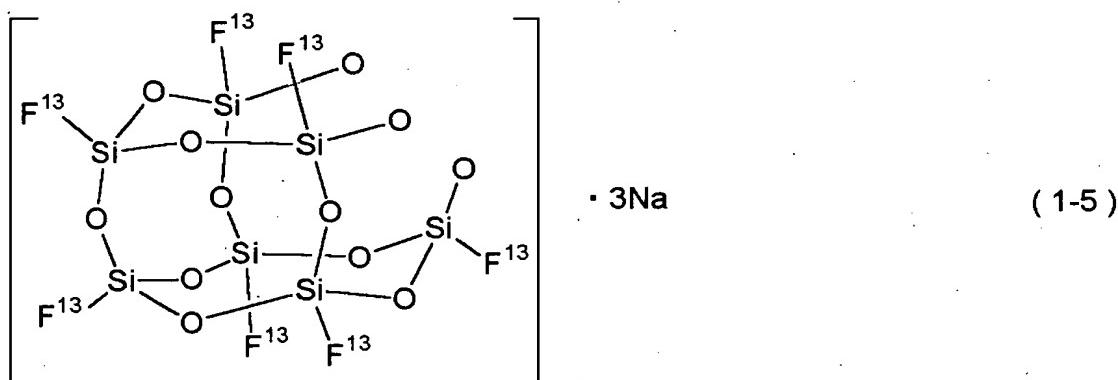
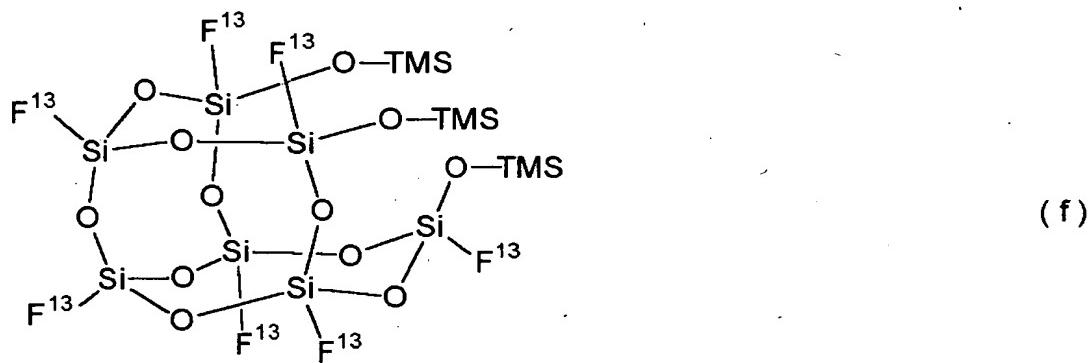
<化合物(1-5)の構造確認>

内容積50m1の3つ口フラスコに、上記の粉末状固体(2.6g)、THF(10g)、トリエチルアミン(1.0g)およびトリメチルクロロシラン(3.3g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で3時間攪拌した。反応終了後、実施例2の化合物(1-1)の構造確認における場合と同様に処理して、1.3gの粉末状固体を得た。

【0111】

得られた粉末状固体を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）により分析した。測定を行った結果、白色粉末状の固形物は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量 3 6 5 0（未補正）で純度 1 0 0 % であることが確認された。この結果と実施例 1、13、15 および 18 の結果とから総合的に判断して、分析の対象である粉末状固体は式 (f) で示されるケイ素化合物であると推定された。従って、実施例 19 で得られた化合物は、式 (1 - 5) で表される構造を有すると判断される。

【0112】



式 (f) および式 (1 - 5) における F^{13} は、 $-CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3$ である。

【0113】

化合物 (1 - 2)、化合物 (1 - 3)、化合物 (1 - 4) または化合物 (1 -

5) を用いることにより、実施例5と同様にして、それぞれの化合物をSi-H基を有する化合物に誘導することができる。そして、これらのSi-H基を有する化合物から、種々の官能基を有するシルセスキオキサン誘導体を容易に製造することができる。

【0114】

【発明の効果】

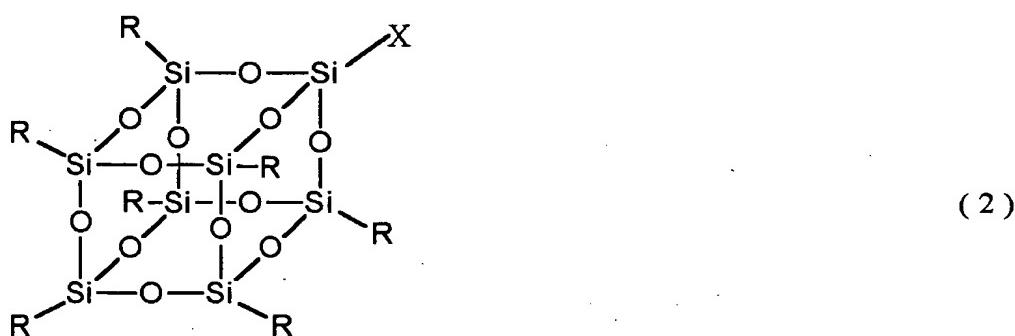
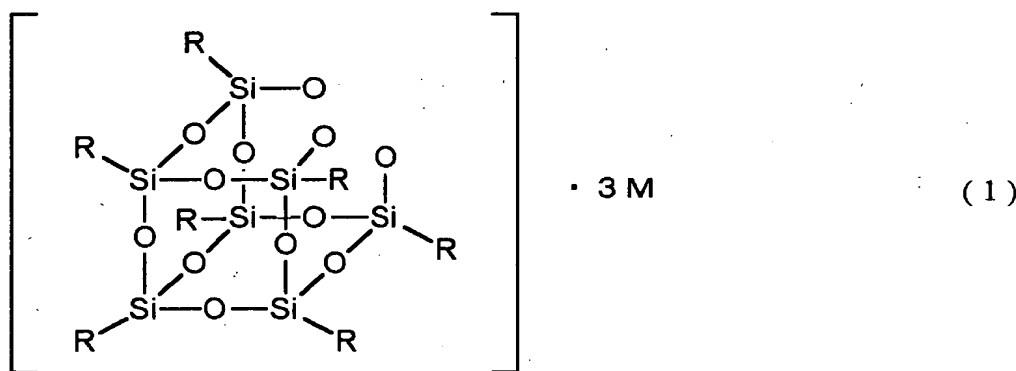
本発明により、式(2)で示される官能基含有シルセスキオキサン誘導体を容易に高収率で容易に製造できる方法が提供される。また、本発明の新規な官能基含有シルセスキオキサン誘導体は、種々の方法により容易に汎用樹脂へ導入することができるので、従来の樹脂の耐熱性・耐光性・耐水性・伸張特性等の改質のための反応中間原料として極めて有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】官能基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法として、Si-OHを有するシルセスキオキサン誘導体を用いる方法が知られている。しかしこの原料を製造することが容易でなく、また官能基を導入するためにクロロシランを用いると、副成塩化水素を処理しなければならなくなる。本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することである。

【解決手段】式(1)で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体の製造方法。式(1)において、Rは水素、アルキル、アリール、およびアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、Mはアルカリ金属原子である。式(2)において、Rは式(1)中のRと同一の意味を有し、Xは水素、塩素、官能基または官能基を有する基である。



【選択図】なし。

出願人履歴情報

識別番号 [000002071]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
氏 名 チッソ株式会社